

51

Int. Cl.:

C 07 c, 31/18

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.: 12 o, 5/03

10

11

21

22

43

# Offenlegungsschrift 2 231 986

Aktenzeichen: P 22 31 986.4-42

Anmeldetag: 29. Juni 1972

Offenlegungstag: 24. Januar 1974

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung von 1,4 Butandiol

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder:

Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd., Tokio

Vertreter gem. § 16 PatG:

Wächtershäuser, G., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Patentanw.,  
8000 München

72

Als Erfinder benannt:

Kanetaka, Junichi; Mori, Shoichiro Ibraki; Kobayashi,  
Itaru, Tokio (Japan)

Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

U1 4401 700

ORIGINAL INSPECTED

1:74 309 884/1414

6/90

MP - 43

1 A - 382

MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO., LTD., T o k y o , Japan

---

Verfahren zur Herstellung von 1,4-Butandiol

---

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 1,4-Butandiol durch Umsetzung von  $\gamma$ -Butyrolacton mit Wasserstoff in Gegenwart eines Kupfer-Chromat-Katalysators.

Es ist bekannt, 1,4-Butandiol im industriellen Maßstab nach dem Reppe-Verfahren, aus 1,4-Butindiol, welches seinerseits durch Umsetzung von Acetylen mit Formaldehyd gewonnen wird, zu gewinnen. Es ist ferner vorgeschlagen worden, Diöle durch Hydrierung von Lactonen unter Verwendung von Kupfer-Chromat-Katalysatoren herzustellen. Die herkömmlichen Kupfer-Chromat-Katalysatoren verlieren jedoch bei dieser Reaktion rasch ihre katalytische Aktivität.

Es wird angenommen, daß dieser Aktivitätsverlust auf eine Reduktion der Kupferkomponente in dem Kupfer-Chromat-Katalysator zu metallischem Kupfer (Cu) zurückzuführen ist. Diese Schlussfolgerung basiert auf den Ergebnissen von Röntgenbeugungstests.

Daher wäre es erwünscht, die Bildung von metallischem Kupfer durch Reaktion zu inhibieren und somit die Lebensdauer des Katalysators zu erhöhen. Es ist somit Aufgabe der vorliegenden

309884/1414

ORIGINAL INSPECTED

Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung von 1,4-Butandiol der genannten Art zu schaffen, welches mit hoher Ausbeute und großer Selektivität bei wirtschaftlichem Katalysatoreinsatz zu dem angestrebten Produkt führt.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man einen Kupfer-Chromat-Katalysator mit einem Gehalt einer Verbindung des Kaliums, des Natriums, des Rubidiums, des Aluminiums, des Titans, des Eisens, des Kobalts oder des Nickels oder von Mischungen dieser Verbindungen verwendet. Kalium-, Rubidium- oder Eisenverbindungen sind besonders bevorzugt.

Der für das erfindungsgemäße Verfahren verwendete spezifische Katalysator kann dadurch hergestellt werden, daß man einem herkömmlichen Kupfer-Chrom-Verbindung-Kuchen, welcher zur Herstellung herkömmlicher Kupfer-Chromat-Katalysatoren dient, eine Verbindung des Kaliums, des Natriums, des Rubidiums, des Aluminiums, des Titans, des Eisens, des Kobalts, des Nickels oder Mischungen dieser Verbindungen einverleibt. Der Kupfer-Chromat-Kuchen kann durch Vermischen einer Kupferverbindung, wie z. B. Kupfer-(II)-nitrat mit einer Chromverbindung, wie z. B. Ammoniumchromat und mit einer wässrigen basischen Lösung wie z. B. einer Ammoniaklösung hergestellt werden. Die spezielle Methode der Herstellung dieses Katalysators ist nicht kritisch. Es wird angenommen, daß der Kupfer-Chromat-Katalysator seine größte Aktivität entfaltet, wenn das Atomverhältnis von Cu zu Cr etwa den Wert 1 hat, was einer Komponenten der Formel  $\text{CuO} \cdot \text{CuCr}_2\text{O}_4$  entspricht.

Die zusätzlichen Komponenten können in Form von Salzen, insbesondere in Form von Nitraten oder Carbonaten eingesetzt werden. Diese Salze werden dem Kuchen in Form wässriger Lösungen einverleibt, wenn es sich bei der Metallkomponente nicht um Titan handelt. Falls die zusätzliche Metallverbindung eine Titanverbindung ist, so kann diese in Form einer Paste von Titandioxid zugesetzt werden, welches letztere durch Kneten  $\text{TiO}_2$  mit einer geringen Wassermenge hergestellt wurde.

309884/1414

Es ist insbesondere bevorzugt, daß die zusätzliche Komponente wasserlöslich ist und leicht durch Hitzeeinwirkung zersetzt werden kann und dabei zu dem entsprechenden Metalloxyd führt, ohne daß es zu einem unerwünschten Rückstand kommt. Es ist jedoch auch möglich, eine wasserunlösliche Verbindung, wie z. B. Titandioxid einzusetzen.

Der Kupfer-Chrom-Verbindung-Kuchen wird mit der zusätzlichen Komponente vermischt und sodann unter Verwendung eines geeigneten Kneters geknetet. Der erhaltene Kuchen wird bei 100 - 110 °C getrocknet und bei 230 - 270 °C an der Luft zersetzt und danach während etwa 1 h bei etwa 350 °C kalziniert. Die Kalzinierung kann in Gegenwart eines inerten Gases, wie z. B. Stickstoff durchgeführt werden, es ist jedoch bevorzugt, dabei unter einer Luftatmosphäre zu arbeiten. Dies führt dazu, daß alle metallischen Komponenten nach der Kalzinierung in Form von Oxiden in dem Katalysatorsystem vorliegen.

Das Atomverhältnis der zusätzlichen Komponenten zur Kupferkomponente des Kupfer-Chromat-Katalysators beträgt 0,005 - 0,2, ausgedrückt als Metall der zusätzlichen Komponente/Cu. Wenn als zusätzliche Komponente eine Verbindung des Kaliums, des Natriums, des Rubidiums, des Aluminiums, des Titans oder des Eisens eingesetzt wird, so ist ein Atomverhältnis von 0,005 - 0,10 und insbesondere von 0,01 - 0,08 bevorzugt. Wenn die zusätzliche Komponente eine Verbindung des Kolbalts oder des Nickels ist, so ist ein Atomverhältnis von 0,05 - 0,20 und insbesondere von 0,01 - 0,15 bevorzugt. Die zusätzlichen Komponenten können dem Kupfer-Chromat-Katalysator in alternativer Weise dadurch beigegeben werden, daß man den Kupfer-Chromat-Katalysator mit einer Lösung einer Verbindung der zusätzlichen Komponente imprägniert, worauf die Mischung unter geeigneten Bedingungen kalziniert wird. Sodann kann der Katalysator für die Hydrierung des  $\gamma$ -Butyrolactons herangezogen werden. Diese Reaktion findet gewöhnlich vorzugsweise bei einer Temperatur von 150 - 260 °C und insbesondere bei 180 - 230 °C statt. Unterhalb 180 °C kann es vorkommen, daß die Reaktions-

geschwindigkeit zu gering ist und oberhalb 230 °C kann es geschehen, daß die Bildung von Tetrahydrofuran und von n-Butanol als Nebenprodukte zu groß wird.

Die Reaktionsgeschwindigkeit ist im allgemeinen dem Reaktionsdruck proportional. Gute Reaktionsgeschwindigkeiten werden erzielt, wenn der Druck im Bereich von 30 - 300 kg/cm<sup>2</sup> und vorzugsweise im Bereich von 80 - 150 kg/cm<sup>2</sup> liegt.

Der Katalysator kann in Form eines in einer flüssigen Phase suspendierten Pulvers eingesetzt werden oder in Form von Teilchen in einem Festbettreaktor, insbesondere wenn die Reaktion in der Dampfphase oder in einer dampfhaltigen gemischten Phase durchgeführt wird.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

#### Beispiel 1

Eine wässrige Lösung von 260 Teilen Kupfer-(II)-nitrat  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  in 900 Teilen entsalztem Wasser wurde tropfenweise zu einer wässrigen Lösung von 151 Teilen Ammoniumbichromat und 225 Teilen einer 28%igen Ammoniaklösung in 900 Teilen entsalztem Wasser unter Rühren gegeben, wobei ein Niederschlag von Kupfer-Chromat anfiel. Die Temperatur der Mischung wurde auf 75 - 85 °C gehalten, während die Komponenten zugesetzt wurden. Der Niederschlag wurde von der Mutterlauge durch Abfiltrierung abgetrennt, wobei 331 Teile eines Kupfer-Chromat-Kuchens erhalten wurden. Die Analyse zeigt, daß die Kupferverbindung in Mengen von 13,0 Gewichtsprozent, berechnet als Cu vorliegt und daß die Chromverbindung in Mengen von 10,9 Gewichtsprozent, berechnet als Cr, vorliegt, und daß somit das Atomverhältnis von Cu zu Cr 1 : 0,98 ist.

Eine wässrige Lösung von Kaliumnitrat ( $\text{KNO}_3$ ) wurde zu 30 g

des Kuchens gegeben. Es wurden sechs verschiedene Lösungen eingesetzt. Diese enthielten die folgenden Kaliumnitratmengen: Katalysator 1 = 0 g; Katalysator 2 = 0,063 g; Katalysator 3 = 0,159 g; Katalysator 4 = 0,317 g; Katalysator 5 = 0,475 g oder Katalysator 6 = 0,634 g. Die Mischung wurde in einem Knetter geknetet und sodann bei 100 - 105 °C getrocknet. Nach dem Trocknen wurde die Mischung bei 210 - 250 °C unter einem Luftstrom von 500 - 700 cm<sup>3</sup>/min in einem Quarzrohr mit einem Innendurchmesser von 25 mm zersetzt, worauf während 1 h bei 350 °C kalziniert wurde.

In einen 100 cm<sup>3</sup>-Autoklaven, welcher mit einem Magnetrührer ausgerüstet war, wurden 40 g  $\gamma$ -Butyrolacton gegeben und mit Wasserstoff bei einer Reaktionstemperatur von 200 °C und unter einem Reaktionsdruck von 100 kg/cm<sup>2</sup> in Gegenwart von 1 g des jeweiligen Katalysators umgesetzt. Die Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I

| Katalysator | Atomverhältnis von K/Cu | 1,4-Butandiol Ausbeute (Gew.-%) | Selektivität (Gew.-%) |
|-------------|-------------------------|---------------------------------|-----------------------|
| 1           | 0                       | 44,4                            | 99,5                  |
| 2           | 0,01                    | 51,8                            | 99,0                  |
| 3           | 0,025                   | 60,5                            | 99,4                  |
| 4           | 0,05                    | 51,3                            | 99,2                  |
| 5           | 0,075                   | 44,9                            | 99,5                  |
| 6           | 0,10                    | 32,6                            | 99,7                  |

Bemerkung: Der Katalysator 1 dient als Vergleichs-Katalysator.

#### Beispiel 2

Eine wässrige Lösung von Rubidiumnitrat (RbNO<sub>3</sub>) [0,272 g (Katalysator 7); 0,679 g (Katalysator 8) oder 0,905 g (Katalysator 9)] wurde zu 30 g eines Kupfer-Chromat-Kuchens

nach Anspruch 1 gegeben und jeder der Katalysatoren wurde gemäß Beispiel 1 hergestellt. Die Ergebnisse sind in Tabelle II zusammengestellt.

Tabelle II

| Katalysator | Atomverhältnis Rb/Cu | 1,4-Butandiol Ausbeute (Gew.-%) | Selektivität (Gew.-%) |
|-------------|----------------------|---------------------------------|-----------------------|
| 7           | 0,03                 | 51,0                            | 99,5                  |
| 8           | 0,075                | 58,9                            | 99,7                  |
| 9           | 0,10                 | 43,2                            | 99,6                  |

Beispiel 3

Eine wässrige Lösung von Natriumcarbonat ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) [0,163 g (Katalysator 10), 0,325 g (Katalysator 11) oder 0,651 g (Katalysator 12)] wurde zu 30 g eines Kupfer-Chromat-Kuchens gemäß Beispiel 1 gegeben und der jeweilige Katalysator wurde gemäß Beispiel 1 hergestellt, wobei die gleichen Bedingungen gewählt wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle III zusammengestellt.

Tabelle III

| Katalysator | Atomverhältnis Na/Cu | 1,4-Butandiol Ausbeute (Gew.-%) | Selektivität (Gew.-%) |
|-------------|----------------------|---------------------------------|-----------------------|
| 10          | 0,025                | 49,6                            | 99,5                  |
| 11          | 0,05                 | 51,9                            | 99,3                  |
| 12          | 0,10                 | 24,3                            | 98,9                  |

Beispiel 4

Eine wässrige Lösung von Aluminiumnitrat ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) [0,58 g (Katalysator 13) ; 1,15 g (Katalysator 14) oder 2,30 g (Katalysator 15)] wurde zu 30 g eines Kupfer-Chromat-Kuchens gemäß Beispiel 1 gegeben und der jeweilige Katalysator wurde unter den gleichen Reaktionsbedingungen wie bei Beispiel 1

309884/1414

hergestellt. Die Ergebnisse sind in Tabelle IV zusammengestellt

TABELLE IV

| Katalysator | Atomverhältnis<br>Al/Cu | 1,4-Butandiol<br>Ausbeute (Gew.-%) | Selektivität<br>(Gew.-%) |
|-------------|-------------------------|------------------------------------|--------------------------|
| 13          | 0,025                   | 54,1                               | 97,6                     |
| 14          | 0,05                    | 55,4                               | 98,4                     |
| 15          | 0,10                    | 42,2                               | 99,0                     |

Beispiel 5

Eine Paste einer Mischung von Titanoxid ( $\text{TiO}_2$ ) [0,123 g (Katalysator 16), 0,245 g (Katalysator 17) oder 0,490 g (Katalysator 18)] und von entsalztem Wasser wurde zu 30 g eines Kupfer-Chromat-Kuchens gemäß Beispiel 1 gegeben und der jeweilige Katalysator wurde gemäß Beispiel 1 unter den gleichen Reaktionsbedingungen hergestellt. Die Ergebnisse sind in Tabelle V zusammengestellt.

TABELLE V

| Katalysator | Atomverhältnis<br>Ti/Cu | 1,4-Butandiol<br>Ausbeute (Gew.-%) | Selektivität<br>(Gew.-%) |
|-------------|-------------------------|------------------------------------|--------------------------|
| 16          | 0,025                   | 51,8                               | 98,0                     |
| 17          | 0,05                    | 51,4                               | 98,0                     |
| 18          | 0,10                    | 43,4                               | 99,2                     |

Beispiel 6

Eine wässrige Lösung von Nickelnitrat ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) [0,446 g (Katalysator 19), 0,892 g (Katalysator 20), 1,339 g (Katalysator 21), 2,14 g (Katalysator 22) oder 3,57 g (Katalysator 23)] wurde zu 30 g des Kupfer-Chromat-Kuchens gemäß Beispiel 1 gegeben und der jeweilige Katalysator wurde gemäß Beispiel 1 unter den gleichen Reaktionsbedingungen hergestellt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle VI zusammengestellt.

Tabelle VI

| Katalysator | Atomverhältnis<br>Ni/Cu | 1,4-Butandiol<br>Ausbeute (Gew.-%) | Selektivität<br>(Gew.-%) |
|-------------|-------------------------|------------------------------------|--------------------------|
| 19          | 0,025                   | 54,9                               | 98,3                     |
| 20          | 0,05                    | 51,4                               | 98,6                     |
| 21          | 0,075                   | 53,3                               | 98,6                     |
| 22          | 0,120                   | 50,2                               | 97,7                     |
| 23          | 0,20                    | 37,1                               | 99,0                     |

Beispiel 7

Eine wässrige Lösung von Eisenitrat ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) [0,622 g (Katalysator 24), 1,244 g (Katalysator 25), 1,866 g (Katalysator 26) oder 3,732 g (Katalysator 27)] wurde zu 30 g Kupfer-Chromat-Küchen gemäß Beispiel 1 gegeben und der jeweilige Katalysator wurde gemäß Beispiel 1 unter den gleichen Reaktionsbedingungen hergestellt. Die Ergebnisse sind in Tabelle VII zusammengestellt.

Tabelle VII

| Katalysator | Atomverhältnis<br>Fe/Cu | 1,4-Butandiol<br>Ausbeute (Gew.-%) | Selektivität<br>(Gew.-%) |
|-------------|-------------------------|------------------------------------|--------------------------|
| 24          | 0,025                   | 57,1                               | 98,9                     |
| 25          | 0,05                    | 60,3                               | 99,3                     |
| 26          | 0,075                   | 48,2                               | 96,7                     |
| 27          | 0,15                    | 34,2                               | 98,4                     |

Beispiel 8

Eine wässrige Lösung von Kobaltnitrat ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) [0,446 g (Katalysator 28), 0,893 g (Katalysator 29), 1,786 g

(Katalysator 30) oder 2,679 g (Katalysator 31)] wurde zu 30 g eines Kupfer-Chromat-Kuchens gemäß Beispiel 1 gegeben und der jeweilige Katalysator wurde gemäß Beispiel 1 unter den gleichen Reaktionsbedingungen hergestellt. Die Ergebnisse sind in Tabelle VIII zusammengestellt.

Tabelle VIII

| Katalysator | Atomverhältnis Co/Cu | 1,4-Butandiol Ausbeute (Gew.-%) | Selektivität (Gew.-%) |
|-------------|----------------------|---------------------------------|-----------------------|
| 28          | 0,025                | 47,1                            | 99,4                  |
| 29          | 0,05                 | 54,8                            | 98,2                  |
| 30          | 0,10                 | 50,1                            | 99,1                  |
| 31          | 0,15                 | 56,1                            | 98,2                  |

Beispiel 9

Der Kupfer-Chromat-Katalysator in Pulverform mit einem Gehalt von Kalium wurde mit einer Tablettiermaschine zu Tabletten von 5 mm Durchmesser und 5 mm Höhe tablettiert. Ein Edelmetallreaktionsrohr mit einem Innendurchmesser von 28 mm und mit einer Länge von 500 mm wurde mit 30 cm<sup>3</sup> des erhaltenen Katalysators gefüllt und  $\gamma$ -Butyrolacton wurde bei einem Reaktionsdruck von 100 kg/cm<sup>2</sup> und bei einer Wasserstoffgeschwindigkeit von 30 l/h (dieser Geschwindigkeitswert bezieht sich auf Normaltemperatur und Atmosphärendruck) umgesetzt.

Die Ausbeuten und die Selektivitäten hinsichtlich 1,4-Butandiol in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer sind in Tabelle IX zusammengestellt.

Tabelle IX

| Reaktionsdauer (h) | 1,4-Butandiol Ausbeute (Gew.-%) | Selektivität (Gew.-%) |
|--------------------|---------------------------------|-----------------------|
| 1                  | 73,1                            | 99,3                  |
| 4                  | 87,0                            | 99,1                  |
| 8                  | 81,3                            | 98,7                  |
| 12                 | 86,7                            | 99,2                  |
| 16                 | 86,8                            | 99,1                  |
| 20                 | 90,6                            | 99,2                  |
| 22                 | 90,2                            | 99,1                  |

309884/1414

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Verfahren zur Herstellung von 1,4-Butandiol durch Umsetzung von  $\gamma$ -Butyrolacton mit Wasserstoff in Gegenwart eines Kupfer-Chromat-Katalysators, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Kupfer-Chromat-Katalysator mit einem Gehalt einer Verbindung des Kaliums, Natriums, Rubidiums, Aluminiums, Titans, Eisens, Kobalts oder Nickels oder einer Mischung derselben verwendet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Kupfer-Chromat-Katalysator mit einem Gehalt eines Oxids des Kaliums, Natriums, Rubidiums, Aluminiums, Titans, Eisens, Kobalts, Nickels oder einer Mischung derselben verwendet.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Atomverhältnis der Verbindung zu der Kupfer-Komponente des Kupfer-Chromat-Katalysators 0,005 - 0,2 beträgt, berechnet als Metall der Verbindung/Cu und daß die Hydrierung des  $\gamma$ -Butyrolactons bei 150 - 260 °C unter einem Druck von 30 - 300 kg/cm<sup>2</sup> durchgeführt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Kupfer-Chromat-Katalysator verwendet, welchem ein Salz des Kaliums, Natriums, Rubidiums, Aluminiums, Titans, Eisens, Kobalts oder Nickels oder eine Mischung derselben zunächst zugesetzt wurde, welches sodann durch Zersetzung in des entsprechende Oxid umgewandelt wurde.

309884/1414